Zur Bestimmung des Kupfers und Nickels.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Von

Julie Mannheim

aus Schivelbein i. Pom.

Tag der Promotion: 27. Februar 1917

Referent: Prof. Dr. **Beckmann.**
Korreferent: Prof. Dr. **Gabriel.**

Emil Ebering, Berlin NW 7, Mittelstr. 39

Meinem Vater

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546509_0173

In den letzten Jahren sind häufig organische Stoffe zur Erkennung und Bestimmung anorganischer Körper benutzt worden. Ein kurzer Ueberblick über die bisher gebräuchlichen organischen Fällungsmethoden für anorganische Stoffe erscheint daher nicht ohne Interesse. Für analytische Zwecke viel gebraucht werden schon seit langer Zeit die Cyanverbindungen. So bildet die titrimetrische Bestimmung des Nickels durch Cyankalium nach Moore eine der genauesten Methoden zur Bestimmung des Nickels überhaupt, und auch Kupfer kann in einer ammoniakalischen Kuprisalzlösung mittels Cyankalium titriert werden. Alkalirhodanat dient nach Volhards Methoden zur Bestimmung des Silbers und Chlors.

Eine wichtige Rolle in der analytischen Chemie spielen ferner die organischen Oxyverbindungen, wie Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure, Zuckerarten, Stärke usw., indem sie die Fällung von Aluminium-, Chrom- und Ferrihydroxyd durch Alkalien verhindern. Auf der Eigenschaft der Weinsäure, Aluminium auch bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium in Lösung zu halten, während Eisen bei einer solchen Behandlung als Sulfid ausfällt, beruht z. B. ein Verfahren zur quantitativen Trennung von Eisen und Aluminium[1].

Auch organische Lösungsmittel werden zu analytischen Trennungen oft verwandt. So behandelt man

1. Treadwell „Lehrbuch d. analyt. Chemie." II (1913) S. 93.

bei der Methode von Rose-Strohmayer-Fresenius zur Trennung der alkalischen Erden voneinander die trockenen Nitrate derselben mit Aetheralkohol, um das Calciumnitrat zu lösen; im Rückstand werden Barium als Chromat und Strontium als Sulfat bestimmt. Diese Trennung findet bei jeder Mineralwasseranalyse Anwendung. Mylius gibt[2] eine quantitative Goldbestimmung mit Aether an; Goldlösungen werden mit Aether ausgeschüttelt, wobei dieser das Goldchlorid löst. Primärer Isobutylalkohol ist nach W. Winkler[3] ein Lösungsmittel für Lithiumchlorid. Ebenso eignet sich Pyridin zur Trennung des Lithiumchlorids von den Chloriden der Alkalien und des Bariums[4].

Von den organischen Reduktionsmitteln ist besonders Formaldehyd für die Analyse wichtig geworden. Nach L. Vanino[5] dient es als Fällungsmittel für Gold- und Silbersalze, nach F. Hartwagner[6] als Fällungsmittel für Wismut- und Kupfersalze in alkalischer Lösung. Ph. Malvezin[7] titriert eine ammoniakalische Kupferlösung mit methanalschwefliger Säure, und bei dem Verfahren von L. Vanino und A. Schinner[8] wird salpetrige Säure mittels Formaldehyd bestimmt, indem sie, zu Stickstoff reduziert, als solcher gemessen wird. Nach den Angaben von Kapriwin[9] und Bennet[10] wird Formaldehyd als Reagenz auf Ammoniak

---

2. Ber. 31, 3187 (1898).

3. Zeitschr. f. analyt. Chem. 52, 628 (1913).

4. L. Kahlenberg und Fr. C. Krausskopf: Journ. Amer. Chem. Soc. (1908) S. 1104.

5. Ber. 36, 3304 (1903).

6. Zeitschr. f. analyt. Chem. 52, 17 (1913).

7. Bull. de la soc. chim. de France (4. sér.) 13, 721.

8. Ber. 32, 1392 (1899).

9. Zeitschr. f. analyt. Chem. 52, 198 (1913).

10 Bull. de la soc. chim. de Paris (4) 6, 1134 (1910).

verwandt, und auf diese Weise Ammoniak in Abwässern und Drainagewässern bestimmt.

Als Reduktionsmittel wirken auch Acetaldehyd und Chloralhydrat, und zwar kann nach Hartwagner[11] Acetaldehyd in alkalischer Lösung zur quantitativen Bestimmung von Gold- und Silbersalzen benutzt werden, während Chloralhydrat in alkalischer Lösung quantitativ Gold-, Silber- und Kupfersalze reduziert.

Die organischen Basen können als Fällungsmittel sowohl für Kationen als auch für Anionen dienen. So trennt man mit Pyridin Eisen und Mangan quantitativ, da dieses das Eisen als Hydroxyd aus neutraler oder schwach saurer Lösung fällt (Jean A. Sanchez).[12] Aethylendiaminlösung kann nach I. A. Siemssen[13], als Reagenz auf Uransalze, auch zur quantitativen Bestimmung derselben dienen.

Raschig empfiehlt Benzidinchlorhydrat zur maßanalytischen Bestimmung von Schwefelsäure[14]. Auch Wolframsäure läßt sich durch dieses Reagenz als Benzidinwolframat fällen. Der in warmem Wasser etwas lösliche Niederschlag bleibt bis zum Erkalten stehen, wird dann, noch feucht, im Platintiegel verascht und so in Wolframtrioxyd übergeführt. Diese Fällung der Wolframsäure bildet ein bequemes und genaues Mittel zur Bestimmung des Wolframgehaltes im Wolframstahl, Ferrowolfram und ähnlichen Verbindungen (G. v. Knorre).[15] A. Gutbier und G. L. Weise[16] schlagen als Fällungsmittel für Wolframsäure „Nitron“ vor, das bekanntlich hauptsächlich als Bestimmungs-

11. Zeitschr. f. analyt. Chem. 52, 17-20 (1913).
12. Bull. de la soc. chim. de France (4) 9, 880.
13. Chem. Ztg. 35, 139 u. 742 (1911).
14. Zeitschr. f. angew. Chem. (1903) S. 617, 380.
15. Ber. 38, 783 (1905).
16. Zeitschr. f. analyt. Chem. 53, 426 (1914).

mittel für Salpetersäure gilt. Das Nitron ist eine von M. Busch synthetisch hergestellte Base, seiner chemischen Zusammensetzung nach 3, n-Diphenil-1,4 endanilo-3,4 dihydro-2,3-Triazol $C_2N_3H(C_6H_5)_2 = N.(C_6H_5)$; es liefert ein Nitrat $C_{20}H_{16}N_4 . HNO_3$, das bei Gegenwart von überschüssiger Base in kaltem Wasser sehr schwach löslich ist, so daß Busch es zur Grundlage einer bisher fehlenden Fällungsreaktion auf Salpetersäure machte. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist so groß, daß Salpetersäure noch im Lösungsverhältnis von 1:60 000 nachweisbar ist. Nitron ist auch ein Reagenz für Bromwasserstoffsäure (1:800), Jodwasserstoffsäure (1:20 000), salpetrige Säure (1:4009, Chromsäure (1:6000), Kohlensäure (1:4000), Ueberchlorsäure (1:50 000), Blausäure (1:15 000), Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure und Pikrinsäure (M. Busch)[17].

Für die technische Analyse von besonderer Bedeutung sind diejenigen organischen Verbindungen, ihrer chemischen Konstitution nach zum großen Teil organische Salze, welche Fällungsmittel für Kationen bilden. Ein empfindliches Kobaltreagenz ist α-Nitroso-β-Naphtol, welches, das Kobalt als Kobalti-nitroso-β-Naphtol quantitativ abscheidend, sich zur quantitativen Trennung von Kobalt und Nickel eignet. Außer Kobalt fällt dieses Reagenz auch Eisen und Kupfer quantitativ, während Aluminium, Blei, Cadmium, Calcium, Magnesium, Mangan, Nickel, Quecksilber, Zink usw. in Lösung bleiben, so daß α-Nitroso-β-Naphtol bei vielfachen Trennungen Verwendung finden kann. (Ilinski und v. Knorre)[18] Wunder und Thüringer empfehlen dieses Reagenz auch zur Bestimmung von Palladium[19].

Ein anderes Fällungsmittel für Kupfer und dreiwertiges

17. Zeitschr. f. analyt. Chem. 45, 62 (1906).

18. Ber. 18, 699 u. 2728 (1885); 20, 283 (1887).

19. Zeitschr. f. analyt. Chem. 52, 737 (1913).

Eisen ist Kupferron, das Ammoniumsalz des Nitrosophenylhydroxylamins C_6H_5N (NO) ONH_4. Nach den Angaben von Baudisch eignet es sich zur Trennung des Kupfers und Eisens von fast allen andern Metallen außer Silber, Quecksilber, Blei und Zinn; auch können Kupfer und Eisen voneinander durch Kupferron getrennt werden. Titan und Zirkon werden durch dasselbe Reagenz gefällt[20].

Ferrisalze können auch durch Titration mit Methylenblau und Zinnchlorür bestimmt werden. Die Methode gründet sich auf die Reduktion des Methylenblaus mittels Zinnchlorür bei Gegenwart von 10 % Salzsäure. (Russo)[21]. Auf dieser selben Reduktion beruht auch die von Atack angegebene titrimetrische Bestimmungsweise von Stannochlorid und -chloraten mittels Methylenblaus[22].

Barium kann neben Calcium und Magnesium bestimmt werden durch Behandlung der Chloride mit Acetylchlorid in Aceton. (F. A. Gooch und C. N. Boynton)[23].

Guanidinkarbonat ist nach Grossmann und Schück[24] ein quantitatives Fällungsmittel für Zink, Cadmium und Mangan.

Kaliumsulfokarbonat bildet ein Mittel, um Nickel auf kolorimetrischem Wege quantitativ scharf, sicher und schnell zu bestimmen; es gibt in ammoniakalischen Nickellösungen eine schwarze bis intensiv braunrote, bis rosarote Färbung

20. Baudisch: Chem. Ztg. 33, 1298 (1909); Zeitschr. f. analyt. Chem. (1911) 50, 35 u. 50; Bamberger u. Baudisch: Ber. 42, 3568 (1909).

21. Gazz. Chim. Ital. 44, 1 durch The Analyst 39, 189.

22. Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 32, 163.

23. Amer. Journ. of Science 32, 212.

24. Chem. Ztg. 30, 1205 (1906).

und eignet sich zur Bestimmung des Nickels im Nickelstahl und in Metalllegierungen. (Dr. Ing. W. Lindt)[25].

Gute gravimetrische Methoden für Nickelbestimmungen sind erst in den letzten Jahren ausgearbeitet worden, und zwar sind all' diese neuen Fällungsmittel organische Verbindungen. Das bekannteste von ihnen ist wohl das von Tschugaeff und Brunck angegebene Dimethylglyoxim. Tschugaeff machte nämlich bei der Untersuchung der Oxime die Beobachtung, daß die α-Dioxime mit mehreren Schwermetallen der VIII. Gruppe des periodischen Systems, und zwar mit Nickel, Kobalt, Eisen, Platin, Palladium und mit Kupfer meistens sehr beständige und allem Anscheine nach komplexe Verbindungen bildeten, während die übrigen Oxime nur sehr unbeständige Verbindungen eingingen. Zwei dieser α-Dioxime, das Dimethylglycoxim und das α-Benzildioxim sind bis jetzt für analytische Zwecke verwendet worden. Versetzt man eine neutrale Nickelsalzlösung mit einer alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim, neutralisiert die bei der Reaktion frei werdende Säure mit Ammoniak und filtriert, so fällt alles Nickel als Nickeldimethylglyoxim $(CH_3)_2 C_2(NO)_2Ni$, $(CH_3)_2C_2(NOH)_2$ quantitativ nieder. Der Niederschlag ist sehr voluminös, läßt sich aber leicht filtrieren und auswaschen. Theoretisch sind auf 1 Teil Nickel 4 Teile des Reagenzes erforderlich, das man in Form einer 1 % alkoholischen Lösung verwendet[26]. Wunder und Thüringer wenden[27] das Dimethylglyoxim zur Bestimmung von Palladium in schwach saurer Lösung an, sowie zur Trennung desselben von Kupfer, Eisen, Gold, Platin, Rhodium und Iridium. Palladium ist mittels Dimethylgloxims nach Fellner und Gutbier[28] auch vom Zink zu trennen.

---

25. Zeitschr. f. analyt. Chem. 53, 165 (1914).

26. Brunck: Zeitschr. f. angew. Chem. (1907) S. 1844.

27. Zeitschr. f. analyt. Chem. 52, 101 u. 660 (1913).

Die Anregung, α-Benzildioxim zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Nickel zu verwenden, gab zuerst Atack[29]. Eine alkoholische α-Benzildioximlösung gibt mit Nickelverbindungen einen Niederschlag, der in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigsäure (10 %) und Alkohol ganz unlöslich ist. Der ursprünglich rote Niederschlag wird beim Kochen rötlich gelb. Hat man das Reagenz statt in Alkohol in Aceton gelöst, so ist der Niederschlag auch ohne Kochen rötlich gelb. Mittels des α-Benzildioxims ist in einem Volumen von 5 ccm 1 Teil Nickel in 2 000 000 Teilen Wasser, entsprechend 0,002 mg Nickel, sofort zu erkennen. Die Reaktion ist also außerordentlich empfindlich; die quantitative Methode hat aber den Nachteil, daß sie nur für kleine Nickelmengen, bis zum Betrage von 0,025 g Nickel, anwendbar ist, weil sonst der Niederschlag zu voluminös wird und auch zu große Mengen Lösungsmittel verbraucht werden. Auf jedes 0,01 g Nickel verwendet man nämlich 150 ccm heiß gesättigte alkoholische Lösung; bei Anwendung von Aceton, in welchem α-Benzildioxim leichter löslich ist, braucht man ungefähr die Hälfte des Lösungsmittels.

Ein anderes Fällungsmittel für Nickel ist das von H. Grossmann und B. Schück[30] empfohlene Dicyandiamidinsalz. Zwar ist es nicht ganz so empfindlich wie die beiden eben genannten Dioxime; seine Genauigkeit reicht aber für technische und wissenschaftliche Untersuchungen vollkommen aus, und außerdem hat die Dicyandiamidinmethode den Vorzug, daß der dabei entstehende kristallinische Niederschlag sich stets gut filtriert und auswäscht, was bei den beiden andern Methoden nicht immer der Fall ist. Wird eine ammoniakalische Nickellösung mit Dicyandiamidinsulfatlösung

---

28 Zeitschr. f. analyt. Chem. 54, 205 (1915).

29. Chem. Ztg. 37, 773 (1913); The Analyst 38, 316 (1914).

30. Zeitschr. f. analyt. Chem. 47, 168 (1908).

und Alkali versetzt, so scheidet sich ein gelber kristallinischer Niederschlag von Nickeldicyandiamidin aus, der in reinem Wasser schwer, in schwach ammoniakalischem Wasser praktisch unlöslich ist. Bei reinen Nickelsalzen ist die Reaktion sehr empfindlich: Bei Gegenwart von 0,002, 0,001 und 0,0005 g Nickel in einem Volumen von etwa 5 ccm tritt der charakteristische Niederschlag sofort, bzw. nach kurzem Stehen auf, während sich derselbe in stark verdünnten Lösungen erst nach mehreren Stunden ausscheidet.

Dieses als Nickelreagenz bekannte Dicyandiamidin $C_2H_6N_4O$ hat die Konstitutionsformel $NH{=}C(NH_2)NH.CO.NH_2$. Nach den Untersuchungen von Haag[31] hinterbleibt beim Eindampfen einer Lösung von Dicyandiamid in verdünnten Mineralsäuren ein Salz des Dicyandiamidins: $(CN.NH_2)_2\ H_2SO_4 + H_2O = C_2H_6N_4O.H_2SO_4$. Dies ist insofern eine interessante Reaktion, als dabei ein neutraler Körner wie das Dicyandiamid durch Aufnahme von Wasser in eine starke Base übergeht. Das Dicyandiamidinsalz entsteht auch bei der Einwirkung verdünnter Säuren (H_2SO_4, H_3PO_4) auf Cyanamid, indem dieses zunächst in Dicyandiamid übergeht. Schon Haag kannte das Cu-Salz des Dicyandiamidins $Cu(C_2H_5N_4O)_2$, welches rosenrote Kristalle bildet und in kaltem Wasser fast unlöslich ist, und Bamberger und Seeberger[32] haben seine Bildung in alkalischer Lösung zur Erkennung des Dicyandiamids empfohlen. Auf Veranlassung des Herrn Privatdozenten Prof. Dr. H. Grossmann, Berlin unternahm ich es nun, Bezug nehmend auf die Fällung des Kupfers als $Cu(C_2H_5N_4O)_2$, eine quantitative Fällungsmethode des Kupfers mit Dicyandiamidinsalz auszuarbeiten.

---

31. Ann. d. Ch. 122, 25 (1862).

32. Ber. 26, 1587 (1893).

Die Bestimmung des Cu als $Cu(C_2H_5N_4O)_2$.

Analyse reiner Cu-Salze.

Die Fällung des Cu mit Dicyandiamidin ist auf ganz ähnliche Weise auszuführen, wie die Fällung des Ni mit demselben Reagenz. Man fügt zu der $CuSO_4.5H_2O$-Lösung einen Ueberschuß von Dicyandiamidinsulfat oder -chlorid in konzentrierter wässriger Lösung hinzu, (auf 0,125 g Cu circa 2 g Reagenz), macht schwach ammoniakalisch, erhitzt bis zum beginnenden Sieden und versetzt nun die blaue Lösung mit NaOH, bis die blaue Farbe in rot-violett umschlägt. Ein großer Ueberschuß von NaOH ist zu vermeiden, weil dieser später schwer auszuwaschen ist; ebenso ist es besser, nach der Zugabe von NaOH nicht weiter zu erhitzen, da $Cu(C_2H_5N_4O)_2.2H_2O$ bei längerem Erhitzen mit konzentrierter NaOH unter geringer Zersetzung NH_3 entwickelt. Hat sich das $Cu(C_2H_5N_4O)_2.2H_2O$ nach dem Erkalten vollständig abgesetzt, so wird der sehr leicht filtrierbare, gut kristallisierte Niederschlag auf einem Porzellan-Goochtiegel abgesaugt, mit kaltem Wasser, in dem er praktisch unlöslich ist, ausgewaschen und bei 120—140° im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das rosenrote Salz verliert dabei 2 Mol. Kristallwasser und nimmt einen etwas helleren Ton an. Nach dem Erkalten im Exsiccator bringt man den Niederschlag zur Wägung. $Cu(C_2H_5N_4O)_2$ enthält 23,923 % Cu.

Zur quantitativen Abscheidung des Cu als $Cu(C_2H_5N_4O)_2.2H_2O$ sind ungefähr 5 Stunden erforderlich, wenn man mit möglichst konzentrierten Lösungen arbeitet. Man erkennt die Vollständigkeit der Fällung leicht daran, daß die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit völlig klar und farblos geworden ist. Immer ist auf möglichst große Konzentration der Lösungen zu achten, da $Cu(C_2H_5N_4O)_2.2H_2O$ in Wasser doch etwas löslich ist. Bei der Angabe der Analysen-

resultate ist in Tabelle II an einzelnen Beispielen erläutert, welchen Einfluß eine starke Verdünnung auf die Fällung hat.

Die Fällung des Cu als $Cu(C_2H_5N_4O)_2.2H_2O$ ist auch ohne Erhitzen ausführbar; doch ist der erhaltene Niederschlag dann weniger kristallinisch und voluminöser, daher schlechter auszuwaschen und zu filtrieren.

Wird das $Cu(C_2H_5N_4O)_2$ im Trockenschrank über 140° hinaus erhitzt, so färbt sich bei 150° der Niederschlag dunkler, ohne daß eine Gewichtsveränderung eingetreten wäre; nach dem Erhitzen auf 160° ist aber ein Gewichtsverlust, mithin eine beginnende Zersetzung festzustellen. Das Cu-Salz unterscheidet sich dadurch vom $Ni(C_2H_5N_4O)_2$, welches ohne Gewichtsveränderung das Erhitzen bis auf 180° verträgt.

Das Cu-Salz löst sich beim Erhitzen in verdünntem NH_3 mit blauer Farbe und kristallisiert nach dem Erkalten wieder daraus aus, wenn auch nicht quantitativ. NH_3 ist also ein bequemes Mittel das Cu-Salz durch Umkristallisieren rein zu erhalten, während Haag[33] behauptete, das Kupfer-Dicyandiamidin wäre wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser nur schwierig durch Umkristallisieren rein darzustellen. Im übrigen lösen auch wässrige Lösungen von Na_2CO_3 und NH_4Cl das $Cu(C_2H_5N_4O)_2$ auf; nach dem Erkalten und kurzem Stehen fällt das Salz aus diesen Lösungen wieder teilweise aus.

Für die später vorzunehmenden Trennungen des Cu von anderen Metallen war es notwendig, den Einfluß einiger Zusätze auf die Cu-Fällung festzustellen. Für eine Trennung von Cu und Fe wäre ein Zusatz von Rohrzucker oder Seignettesalz notwendig gewesen; Rohrzucker hält aber einen Teil des Cu mit rot-violetter Farbe in Lösung, und Seignettesalz hindert, in größerer Menge zugesetzt, fast vollständig das Ausfallen des Cu. Eine Cu-Fe-Trennung ist

33. Ann. d. Chem. 122, 31 (1862).

also nach dieser Methode nicht ausführbar. Von den organischen Oxysäuren hat nur die Citronensäure keinen ungünstigen Einfluß auf die Cu-Fällung. Dieser Umstand wurde benutzt, um eine Cu-Mn-Trennung zu versuchen, analog der von W. Heilborn[34] vorgeschlagenen Ni-Mn-Trennung mittels Dicyandiamidin. Das Mn wird durch Citronensäure als komplexes Manganalkalicitrat in Lösung gehalten; dabei bieten sich aber insofern Schwierigkeiten, als das Mn sich leicht oxydiert und dann teilweise mit dem Ni resp. Cu zusammen ausfällt. W. Heilborn hat diese Oxydation durch einen Zusatz von Hydrazinsulfat zu verhindern gewußt; dieses Reduktionsmittel ist aber bei der Cu-Fällung nicht anwendbar, da es dieselbe durch teilweise Reduktion des auszufällenden Cupri-Salzes zu Cupro-Salz stört.

Für die Trennung des Cu von Zn ist ein Zusatz von NH_4Cl oder $Na_4P_2O_7$ erforderlich, welche beide die Cu-Fällung nicht stören. Auch NaOH, das bei Trennung des Cu von Al, Pb und As diese drei Metalle in Lösung hält, stört nicht, wenn es nicht in zu großem Ueberschusse angewandt wird. Bei der Neutralisation der ursprünglich salzsauren Lösung mit NaOH entsteht oft NaCl, welches aber selbst in größeren Mengen die Cu-Fällung nicht ungünstig beeinflußt.

Um nun die Genauigkeit der Dicyandiamidinmethode zu prüfen, wurde eine bestimmte Menge reiner $CuSO_4$-Lösung elektrolysiert und mit den Resultaten der neuen Methode verglichen. Die Elektrolyse wurde in schwefelsaurer Lösung nach den Angaben von F. Förster[35] ausgeführt. Da es notwendig schien, die Fällungsbedingungen genau zu präzisieren, wurden stets abgemessene Volumina eingestellter

34. Inaug. Dissert., Münster i. W. (1909) S. 14.

35. Zeitschr. f. angew. Chem. (1906) S. 1842 u. 1899, (1907) S. 812; Ber. (1906) S. 1890.

Lösungen verwandt, die in den folgenden Tabellen angegeben sind. Die verwandte NaOH-Lösung war 31 %, die NH_3-Lösung 25 %. Dicyandiamidinsulfat wurde anfangs in einer Lösung von 20 g pro Liter, später in gesättigter Lösung hinzugeben.

Tabelle I.

Die Elektrolyse von 20 ccm $CuSO_4$-Lösung ergab einen mittleren Cu-Gehalt von 0,127 g Cu.

$CuSO_4$	$Cu(C_2H_5N_4O)_2$	Cu gefunden	Cu berechnet	NH_3	NaOH	$(C_2H_6N_4O)_2H_2SO_4.2H_2O$	Zusätze
ccm	g	g	g	ccm	ccm		
10	0,2618	0,0626	0,0635	—	5	40	40 ccm H_2O
10	0,2624	0,0628	0,0635	—	5	40	
20	0,5277	0,1262	0,1270	—	5	80	
20	0,5279	0,1263	0,1270	—	5	60	
10	0,2630	0,0629	0,0635	1	5	50	
10	0,2609	0,0624	0,0635	2	5	40	
10	0,2626	0,0628	0,0635	2	10	40	3 ccm NH_4Cl (10%)
20	0,5239	0,1253	0,1270	1	5	80	20 ccm Alkohol
20	0,5270	0,1261	0,1270	—	5	60	
10	0,2631	0,0629	0,0635	1	5	2 g	
10	0,2650	0,0634	0,0635	—	2	2 g	

Tabelle II.

Eine 2. $CuSO_4$-Lösung ergab bei der Elektrolyse einen mittleren Cu-Gehalt von 0,0625 g Cu in 10 ccm.

$CuSO_4$	$Cu(C_2H_5N_4O)_2$	Cu gefunden	Cu berechnet	NH_3	NaOH	$(C_2H_6N_4O)_2H_2SO_4.2H_2O$ Vol.	Zeit	Zusätze
ccm	g	g	g	ccm	ccm	ccm		
10	0,2626	0,0628	0,0625	—	5	2	4 Tg.	
10	0,2632	0,0629	0,0625	1	2	2	4 Tg.	
20	0,5234	0,1252	0,1250	—	5	2 65	5 Std.	
10	0,2602	0,0622	0,0625	—	3	1 40	5 Std.	
10	0,2603	0,0623	0,0625	1	3	1	5 Std.	
5	0,1308	0,0313	0,0313	1	3	1	5 Std.	
20	0,5216	0,1248	0,1250	—	5	2 65	ü. Nacht	
20	0,5252	0,1256	0,1250	1	4	2 62	„ „	
10	0,2584	0,0618	0,0625	—	3	1 30	„ „	
10	0,2614	0,0625	0,0625	1	3	1 49	„ „	
5	0,1296	0,0310	0,0313	1	3	1 45	„ „	
10	0,2600	0,0622	0,0625	1	5	1 86	1 Tg.	30 ccm H_2O
10	0,2567	0,0614	0,0625	1	5	1 116	1 Tg.	60 ccm H_2O
10	0,2408	0,0576	0,0625	1	5	1 160		100 ccm H_2O
10	0,2594	0,0621	0,0625	1	5	1 80		20 ccm NH_4Cl (10%)
10	0,2558	0,0612	0,0625	1	12	1 110		4 g NH_4Cl (10% gelöst)
10	0,2586	0,0619	0,0625	1	5	1 85		2 g NaCl
10	0,2602	0,0623	0,0625	1	5	1 100		4 g NaCl
10	0,2579	0,0617	0,0625	1	5	1 80		2 g citronensaures Na
10	0,2314	0,0554	0,0625	1	5	1 92		2 g Seignettesalz
10	0,2568	0,0614	0,0625	—	20	1 75		
10	0,2595	0,0621	0,0625	—	15	1 95		
10	0,2592	0,0620	0,0625	1	5	2 90		2 g $Na_4P_2O_7$

Tabelle III.

Eine 3. $CuSO_4$-Lösung ergab bei der Elektrolyse einen mittleren Cu-Gehalt von 0,1252 g Cu in 20 ccm.

$CuSO_4$	$Cu(C_2H_5N_4O)_2$	Cu gefunden	Cu berechnet	NH_3	NaOH	$(C_2H_6N_4O)_2H_2SO_4.2H_2O$	Vol.
ccm	g	g	g	ccm	ccm	g	ccm
20	0,5206	0,1245	0,1252	1	5	2	
25	0,6516	0,1559	0,1565	1	5	2	
20	0,5214	0,1247	0,1252	1	5	2	65
20	0,5200	0,1244	0,1252	1	5	2	85

Tabelle IV.

Eine 4. und 5. $CuSO_4$-Lösung ergaben bei der Elektrolyse einen mittleren Cu-Gehalt von 0,1251 bzw. 0,1254 g Cu in 20 ccm.

$CuSO_4$	$Cu(C_2H_5N_4O)_2$	Cu gefunden	Cu berechnet	NH_3	NaOH	$(C_2H_6N_4O)_2H_2SO_4.2H_2O$	Vol.
ccm	g	g	g	ccm	ccm	g	ccm
40	1,0461	0,2503	0,2502	1	5	4	105
40	1,0496	0,2511	0,2502	1	5	4	
40	1,0446	0,2499	0,2502	1	5	4	
30	0,7839	0,1875	0,1876	1	5	3	115
40	1,0414	0,2491	0,2502	1	5	4	145
40	1,0492	0,2510	0,2508	1	5	4	140
20	0,5224	0,1250	0,1254	1	5	2	94
20	0,5225	0,1250	0,1254	1	5	2	81
20	0,5252	0,1256	0,1254	1	5	2	87

Um die Empfindlichkeit dieser Kupferreaktion zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt: 1g $CuSO_4.5H_2O$ wurde in Wasser gelöst und auf 200 ccm aufgefüllt (Lösung I). Die Dicyandiamidinlösung wurde 5 % hergestellt (Lösung II). Dann wurde mit wechselnden Cu-Mengen die oben beschriebene Fällung ausgeführt; die Resultate waren folgende:

I	II	Gesamtvolumen	NH_3	NaOH	Bemerkungen
ccm	ccm	ccm		ccm	
5	10	16	1 Tropf.	1	Sofort rosen. Niederschlag.
2	10	13	„	1	Sofort Violettfärbung, nach kurz. Aufkochen u. kurz. Stehen ros. Ndschl.
1	8	10	„	1	Sofort Violettfärbung, nach kurz. Aufkochen u. $^1/_2$std. Stehen ros. Ndschl.
0,5	5	10	„	0,5	Sofort schw. Violettf., nach kurz. Aufkochen u. $^1/_2$std. Stehen ros. Ndschl.
0,2	5	10	„	0,5	Sofort schwache Violettfärbung.

Da die Violettfärbung sehr deutlich erkennbar ist, so ist es mittels Dicyandiamidin möglich, noch einen Gehalt von 0,636 mg Cu in 1 ccm nachzuweisen, ja, wie sich aus einem Parallelversuche ergab, sogar noch einen Gehalt von 0,032 mg Cu in 1 ccm. Ein Vergleichsversuch mit NH_3 ergab für dieses keine größere Empfindlichkeit für Cu als für Dicyandiamidin.

Trotz dieser großen Empfindlichkeit der Cu-Dicyandiamidinfällung, und obgleich die oben angeführten Analysenresultate wohl hinreichend beweisen, daß sie sich zur quantitativen Cu-Bestimmung eignet, ergab das angesäuerte Filtrat der Cu-Fällung, mit H_2S geprüft, meist eine schwache Gelb- bis Braunfärbung. Die ursprünglich kolloidale Lösung schied nach längerem Stehen einen geringen Niederschlag ab, der aber, wie sich bei näherer Untersuchung ergab, hauptsächlich aus Schwefel bestand und keine wägbaren Cu-Mengen enthielt. Trotzdem erwies diese Prüfung mit H_2S,

daß $Cu(C_2H_5N_4O)_2.H_2O$ doch nicht absolut unlöslich in Wasser ist. Versuche, diese Lösung zurückzudrängen durch Zusatz von Alkohol oder, wie bei der Ni-Dicyandiamidinfällung, durch Zugabe einiger Tropfen NH_3 zum Waschwasser, führten nicht zum Ziele. Um die gelöste Menge des Cu-Salzes möglichst zu verringern, ist es am zweckmäßigsten, mit möglichst konzentrierten Lösungen zu arbeiten und auch das Waschwasser auf ein Minimum zu beschränken, d. h. nur so lange auszuwaschen, bis das Filtrat keine alkalische Reaktion mehr zeigt.

Vergleich von Cu- und Ni-Fällung.

Die große Aehnlichkeit, welche zwischen Cu- und Ni-Dicyandiamidin besteht, führte dazu, das Verhalten dieser beiden Salze einigen Reagenzien gegenüber zu untersuchen. Benutzt man bei der Dicyandiamidinfällung NH_3 allein, unter Weglassung von NaOH, so fällt das Cu-Salz zum großen Teil aus; ein Teil bleibt aber mit blau-violetter Farbe in Lösung, sodaß die Cu-Fällung mit NH_3 allein niemals quantitativ wird. Anders verhält sich das Ni-Salz; die Ni-Fällung wird quantitativ bei vorsichtiger Zugabe von soviel NH_3, als gerade genügt, um die Lösung alkalisch zu machen; es erfolgt dann eine momentane Gelbfärbung, und nach kurzer Zeit fällt der gelbe Niederschlag aus. Hat man einen Ueberschuß von NH_3 verwendet, so bleibt Ni mit blauer Farbe in Lösung; ein geringer Ueberschuß von NH_3 ist dadurch wieder auszugleichen, daß man eine größere Menge von Dicyandiamidinsulfat zur Fällung verwendet. Das Ni-Dicyandiamidin, einmal ausgefällt, löst sich in der Kälte nicht in NH_3, dagegen in der Wärme mit blauer Farbe, während das Cu-Salz aus verdünntem NH_3 leicht umkristallisiert werden kann. Bei der Cu- und Ni-Fällung bewirkt ein Zusatz von NH_4Cl zu der nur mit NH_3 alkalisch gemachten Lösung, daß der größte Teil des Cu resp. Ni in

Lösung bleibt; diese Erscheinung ist zurückzuführen auf die geringere Konzentration der OH-Ionen, hervorgerufen durch die Zunahme der NH_4-Ionen.

Einige Beispiele mögen beweisen, daß die Ni-Dicyandiamidinfällung mit NH_3 allein wohl ausführbar ist:

$(NH_4)_2SO_4.NiSO_4.6H_2O$	$Ni(C_2H_5N_4O)_2$	Ni gefunden	Ni berechnet	NH_3	$(C_2H_6N_4O)_2H_2SO_4.2H_2O$
ccm	g	g	g	ccm	g
10	0,2580	0,0580	0,0581	1	1
20	0,5198	0,0585	0,0581	1	2

Es wurde nun versucht, statt NH_3 organische Basen bei der Dicyandiamidinfällung zu verwenden; die Ergebnisse waren sehr verschieden. Aethylamin fällte sowohl das Cu-, wie das Ni-Salz unvollständig aus, was leicht daran zu erkennen war, daß die über dem Niederschlag stehenden Lösungen violett resp. gelb gefärbt blieben. Trimethylamin verursachte zwar eine vollständigere Fällung, doch war der Niederschlag nicht gut kristallisiert; Dimethylamin dagegen fällte das Cu-, wie das Ni-Salz schnell und vollständig aus. Interessant war auch das Verhalten dieser drei Reagenzien gegenüber $CuSO_4$-Lösung, welches sich wesentlich von dem des Ammoniak unterschied. Aethylamin fällt $Cu(OH)_2$ und löst es, im Ueberschuß verwendet, wieder auf; die Lösung zersetzt sich beim Kochen. (Unterschied von NH_3: Eine ammoniakalische Cu-Lösung zersetzt sich nicht beim Erhitzen.) Dimethylamin fällt $Cu(OH)_2$, löst es nur teilweise und schwierig wieder auf; die Lösung zersetzt

sich leicht beim Kochen. Trimethylamin fällt $Cu(OH)_2$ und löst es nicht wieder auf.

Aethylendiamin gibt mit $NiSO_4$-Lösung, auch bei Gegenwart von Dicyandiamidinsulfat, einen rot-violetten Niederschlag von Ni-Triäthylendiaminsulfat. Dieses Salz ist scheinbar stärker komplex als das Ni-Dicyandiamidin, da es das Ausfallen desselben verhindert. Mit $CuSO_4$-Lösung gibt Aethylendiamin bei Gegenwart von Dicyandiamidinsulfat eine blaue Lösung, aus welcher aber nach längerem Stehen das rosenrote Cu-Dicyandiamidin auskristallisiert.

Pyridin hält Ni auch bei Gegenwart von Dicyandiamidinsulfat in Lösung; nach Zugabe von NaOH aber fällt Ni-Dicyandiamindin aus. Cu verhält sich dem Pyridin gegenüber wie Ni.

Unterschied zwischen Dicyandiamidin und Ammoniak.

Dicyandiamidin und Ammoniak haben die gemeinsame Eigenschaft, daß sie beide als Basen durch einfache Addition von Säuren Salze bilden. Es lag nun der Gedanke nahe, zu untersuchen, ob Dicyandiamidin fähig sei, mit Metallsalzen Doppelsalze vom Typus $R_2Me(SO_4)_2.6H_2O$ zu bilden. Zu diesem Zwecke wurde Dicyandiamidinsulfat mit äquivalenten Mengen von $CuSO_4.5H_2O$, $NiSO_4.7H_2O$, $ZnSO_4.7H_2O$, $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ zusammengebracht; aber kein Doppelsalz kristallisierte aus; vielmehr waren in dem Kristallbrei bei mikroskopischer Untersuchung genau die Kristallformen des Dicyandiamidinsulfats von denen des betreffenden Metallsalzes zu unterscheiden.

Quecksilber-Dicyandiamidin.

Weitere Versuche mit Dicyandiamidin ergaben, daß dieses auch mit Hg ein weißes, in Wasser schwer lösliches Salz bildet, das aber sonst keine bemerkenswerten Eigenschaften besitzt. Das lufttrockene Salz wurde auf den Gehalt an Hg untersucht.

Angewandte Substanz	1,1832 g
Als Hg gefunden 0,6518 g, entsprechend	0,5619 g Hg
Hg-Gehalt berechnet	47,49 %

Da der Formel $Hg(C_2H_5N_4O)_2.H_2O$ ein Hg-Gehalt von 47,66 % entspricht und dieser Wert innerhalb der Fehlergrenze mit dem durch die Analyse gefundenen übereinstimmt, so ist dem lufttrockenen Quecksilber-Dicyandiamidin die Formel $Hg(C_2H_5N_4O)_2.H_2O$ zuzuschreiben.

Trennungen.

Trennung des Kupfers vom Zink.

Die Trennung des Kupfers vom Zink wird wohl gewöhnlich durch Schwefelwasserstoff in mineralsaurer Lösung bewirkt, wobei dann das Kupfer als Sulfid gefällt wird, während Zink in Lösung bleibt. Will man den unangenehmen Geruch des Schwefelwasserstoffs vermeiden, so ist die Dicyandiamidinmethode zur Trennung von Cu und Zn sehr geeignet. Da das Zn bei Gegenwart von viel NaOH als Zinkat in Lösung bleibt, so genügt es schon, bei der wie üblich ausgeführten Cu-Fällung einen entsprechenden Ueberschuß von NaOH zu verwenden, um das Zn am Ausfallen zu verhindern. Zweckmäßiger ist es freilich, das Zn durch eine Zugabe von NH_4Cl oder $Na_4P_2O_7$, welche ja, wie oben angegeben, nicht störend wirken, in Lösung zu halten und dann die Fällung wie gewöhnlich auszuführen. Die Trennungen führten zu folgenden Resultaten:

$CuSO_4$	$Cu(C_2H_5N_4O)_2$	Cu gefunden	Cu berechnet	NH_3	NaOH	$(C_2H_6N_4O)_2H_2SO_4.2H_2O$	Vol.	Zusätze
ccm	g	g	g	ccm	ccm	g	ccm	
10	0,2639	0,0631	0,0635	3	15	2 ccm		0,5 g $ZnSO_4$, einige Tropfen HCl
20	0,5153	0,1233	0,1270	—	10	40		0,5 g $ZnSO_4$
11	0,2843	0,0680	0,0687	4	10	1	83	0,25 g ZnO, einige Tropfen HCl
10	0,2652	0,0634	0,0625	5	16	1	93	0,5 g ZnO, einige Tropfen HCl
10	0,2581	0,0617	0,0625	5	10	1	110	0,58 g $ZnSO_4$
10	0,2590	0,0620	0,0625	5	10	1	110	0,58 g $ZnSO_4$
20	0,5177	0,1238	0,1252	1	5	2		4g $Na_4P_2O_7$, 0,6954g Zinkkaliumsulfat
20	0,5202	0,1245	0,1252	1	5	2	100	4 g $Na_4P_2O_7$, 0,7 g Zinkkaliumsulfat
20	0,5198	0,1244	0,1252	1	5	2	115	4 g $Na_4P_2O_7$, 0,7 g Zinkkaliumsulfat
20	0,5202	0,1245	0,1252	1	5	2		4g $Na_4P_2O_7$, 0,5091g Zinkkaliumsulfat

Bei der letzten Analyse ergab das Zn, im Filtrat als ZnO bestimmt, auf Zinkkaliumsulfat umgerechnet 0,5099 g.

Trennung des Kupfers vom Aluminium.

Ganz ähnlich wie die Trennung des Cu vom Zn geht die vom Al von statten, nur genügt bei der letzteren ein geringer Ueberschuß von NaOH, um das Al als Aluminat in Lösung zu erhalten. Die Analyse wird also wie üblich ausgeführt; nach dem Erhitzen der ammoniakalischen Lösung muß man aber die NaOH unter Umrühren so lange zugeben, bis eine vollständig klare violette Lösung entsteht,

um sicher zu sein, daß wirklich alles Aluminium in Lösung gegangen sei. Ein Ueberschuß von NaOH ist möglichst zu vermeiden, da sich diese beim Auswaschen schwer entfernen läßt und dadurch leicht zu hohe Resultate erzielt werden. Die Analysen führten zu folgenden Ergebnissen:

$CuSO_4$	$Cu(C_2H_5N_4O)_2$	Cu gefunden	Cu berechnet	NH_3	NaOH	$(C_2H_6N_4O)_2H_2SO_4.2H_2O$	Vol.	Zusätze	
ccm	g	g	g	ccm	ccm	g	ccm		
20	0,5254	0,1257	0,1252	1	10	2	150	3 g	$Al_2(SO_4)_3.18H_2O$
20	0,5274	0,1262	0,1252	1	7	2	135	3 g	„
20	0,5251	0,1256	0,1252	1	7	2	86	1 g	„
20	0,5206	0,1252	0,1252	1	7	2	96	1 g	„
20	0,5286	0,1264	0,1256	3	10	2	110	1 g	„

Trennung des Kupfers vom Chrom.

Bei der Trennung des Kupfers vom Chrom ist gar keine Aenderung im Analysengang der Cu-Bestimmung vorzunehmen. Freilich muß das Chrom zu diesem Zwecke als Chromatverbindung vorliegen oder in diese übergeführt werden. Die Analysenresultate waren folgende:

$CuSO_4$	$Cu(C_2H_5N_4O)_2$	Cu gefunden	Cu berechnet	NH_3	NaOH	$(C_2H_6N_4O)_2H_2SO_4.2H_2O$	Vol.	Zusätze	
ccm	g	g	g	ccm	ccm	g	ccm		
20	0,5210	0,1246	0,1251	2	5	2		1 g	K_2CrO_4
20	0,5212	0,1247	0,1253	4	11	2		2 g	„

Von den Elementen der Schwefelwasserstoffgruppe lassen sich Arsen, Antimon und Blei nach der Dicyandiamidinmethode ohne Mühe vom Kupfer trennen.

Trennung des Kupfers vom Arsen.

Eine Aenderung im Analysengang ist bei der Trennung des Kupfers vom Arsen nicht notwendig, da das Arsen in Form seiner Alkaliarsenite oder -arseniate in Lösung bleibt. Die Ergebnisse der Analysen waren folgende:

$CuSO_4$	$Cu(C_2H_5N_4O)_2$	Cu gefunden	Cu berechnet	NH_3	NaOH	$(C_2H_6N_4O)_2H_2SO_4.2H_2O$	Vol.	Zusätze	
ccm	g	g	g	ccm	ccm	g	ccm		
10	0,2592	0,06.0	0 0626	1	6	1	75	0,2 g	K_3AsO_4
10	0,2603	0,0623	0,0626	1	6	1	75	0,2 g	„
20	0,5282	0,1264	0,1256	1	9	2	150	0,4 g	„

Trennung des Kupfers vom Antimon.

Für die Cu-Sb-Trennung nach der Dicyandiamidinmethode muß das Antimon in wasserlöslicher Form als Brechweinstein vorhanden sein. Liegt eine andere Antimonverbindung vor, so kann diese leicht durch Kochen mit weinsauren Alkalien in Brechweinstein übergeführt werden. Der Analysengang bei dieser Trennung unterscheidet sich von der einfachen Cu-Analyse nur dadurch, daß man die Lösung mit NaOH allein alkalisch macht. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

$CuSO_4$	$Cu(C_2H_5N_4O)_2$	Cu gefunden	Cu berechnet	NaOH	$(C_2H_6N_4O)_2H_2SO_4.2H_2O$	Zusätze
ccm	g	g	g	ccm	g	
10	0,2608	0,0624	0,0628	6	1	0,5 g Brechweinstein

Trennung des Kupfers vom Blei.

Die Trennung des Kupfers vom Blei wird ebenso wie die Cu-Al-Trennung ausgeführt; ein geringer Ueberschuß genugt, um das Pb als Plumbit in Lösung zu halten. Die Analysenresultate waren folgende:

$CuSO_4$	$Cu(C_2H_5N_4O)_2$	Cu gefunden	Cu berechnet	NH_3	NaOH	$(C_2H_6N_4O)_2H_2SO_4.2H_2O$	Vol.	Zusätze	
ccm	g	g	g	ccm	ccm	g	ccm		
20	0,5225	0,1250	0,1252	—	9	2	120	1,3 g	$Pb(NO_3)_2$
20	0,5227	0,1250	0,1252	1	15	2	140	1,3 g	„
9	0,2354	0,0563	0,0563	1	7	1	110	0,5 g	„
10	0,2612	0,0525	0,0626	1	7	1	115	0,5 g	„

Gemeinsame Fällung von Kupfer und Nickel.

Cu- und Ni-Salze sind voneinander nicht durch Dicyandi-

amidin zu trennen. Zwar hält Seignettesalz bei Gegenwart von genügend Ammoniak Cu auch bei Gegenwart von Dicyandiamidin in Lösung, doch wird bei der Fällung des Ni-Salzes unfehlbar etwas Cu-Salz mitgerissen, sodaß die Trennung niemals vollständig wird. Liegt daher eine Verbindung vor, welche Cu- und Ni-Salze enthält, so ist es, wenn man nicht eine elektrolytische Trennung der beiden Metalle vorzieht, am zweckmäßigsten, in einem Teile der Lösung Cu und Ni gemeinsam als Dicyandiamidinsalze zu fällen und zu bestimmen, um dann im zweiten Teile der Lösung Cu als Sulfid abzuscheiden und im Filtrat Ni als $Ni(C_2H_5N_4O)_2$ zu bestimmen. Gemeinsame Fällungen von Cu+Ni mit wechselnden Mengenverhältnissen der beiden Metalle führten zu folgenden Resultaten:

$CuSO_4$	$(NH_4)_2SO_4.NiSO_4.6H_2O$	$Cu(C_2H_5N_4O)_2$ $Ni(C_2H_5N_4O)_2$ gefunden	$Cu(C_2H_5N_4O)_2$ $Ni(C_2H_5N_4O)_2$ berechnet	Differenz	NH_3	NaOH	$(C_2H_6N_4O)_2H_2SO_4.2H_2O$	Vol.
ccm	ccm	g	g	g	ccm	ccm	g	ccm
20	20	1,0340	1,0396	0,54 %	2	5	4	130
30	10	1,0527	1,0455	0,69 %	2	5	4	102
10	30	1,0326	1,0375	0,47 %	2	5	4	115
20	30	1,3013	1,2987	0,20 %	2	5	5	185
10	50	1,5508	1,5564	0,36 %	2	7	6	140
50	10	1,5756	1,5690	0,42 %	2	7	6	140

Aus der gemeinsamen Fällungssubstanz $Cu(C_2H_5N_4O)_2 + Ni(C_2H_5N_4O)_2$ kann man das Cu noch isolieren, indem man, um das Dicyandiamidinsalz zu zerstören, den Nieder-

schlag glüht, mit verdünnter Salpetersäure auslaugt und die Lösung elektrolysiert. Das Dicyandiamidin stört die Elektrolyse und muß daher vor Beginn derselben zerstört werden.

Analyse einer Legierung von Cu, Ni und Zn.

Um die Bestimmung von Cu, Ni und Zn nebeneinander an einem praktischen Beispiele zu erproben, wurde eine Legierung analysiert, welche diese drei Metalle enthielt. Eine abgewogene Menge derselben wurde in HNO_3 gelöst und auf 200ccm aufgefüllt. In einem Teile der Lösung wurde Cu mit H_2S in mineralsaurer Lösung gefällt und als Cu_2S gewogen, aus dem eingeengten Filtrat Ni, nach Zugabe von NH_4Cl, mit Dicyandiamidin gefällt und aus dem Filbrat des $Ni(C_2H_5N_4O)_2$ das Zn in schwach essigsaurer Lösung mit H_2S gefällt, zur Entfernung der Alkalien das ZnS in HCl gelöst, mit Na_2CO_3 gefällt und als ZnO bestimmt.

Angewendet: 1,727 g Legierung.

Erhalten aus 40ccm der Lösung:

0,2794 g Cu_2S entsprech.	64,60 % Cu
0,1781 g $Ni(C_2H_5N_4O)_2$ entsprech.	11,60 % Ni
0,1022 g ZnO entsprech.	23,76 % Zn
	99,96 %

Bei einer 2. Probe der Legierung wurde Cu aus schwach salpetersaurer Lösung elektrolytisch ausgeschieden, Ni und Zn wurden wie oben bestimmt.

Angewendet: 2,027 g Legierung.

Erhalten aus 20ccm der Lösung:

0,1312 g Cu entsprech.	64,73 % Cu
0,1025 g $Ni(C_2H_5N_4O)_2$ entsprech.	11,38 % Ni
0,0611 g ZnO entsprech.	24,22 % Zn
	100,33 %

In einer 3. und 4. Probe wurden Cu und Ni gemeinsam als Dicyandiaminsalze gefällt nach Zugabe von NH_4Cl, um das Mitfallen des Zn zu vermeiden. Ni wurde nach Entfernung

des Cu mittels Elektrolyse oder H_2S als Dicyandiamidinsalz für sich allein bestimmt, der hierfür gefundene Wert von dem gemeinsamen Wert der Dicyandiamidinsalze abgezogen und so der Cu-Wert gefunden. Zn wurde wie oben bestimmt.

Angewendet: 2,2914 g Legierung.
Erhalten aus 40ccm der Lösung:

1,4626 g Cu+Ni-Salz	
—0,2321 g Ni-Salz entspr.	11,39 % Ni
1,2305 g Cu-Salz entspr.	64,23 % Cu
0,1384 g ZnO entspr.	24,26 % Zn
	99,88 %

Angewendet: 2,2914 g Legierung.
Erhalten aus 40 ccm der Lösung:

1,4677 g Cu+Ni-Salz	
—0,2306 g Ni-Salz entspr.	11,32 % Ni
1,2371 g Cu-Salz entspr.	64,58 % Cu
0,1376 g ZnO entspr.	24,12 % Zn
	100,02 %

Untersuchungen über Ni-Dimethylglyoxim.

Das Problem der Cu-Ni-Trennung ohne Verwendung von Schwefelwasserstoff oder Elektrolyse veranlaßte noch eine genauere Untersuchung über das Ni-Dimethylglyoxim. Um Ni mittels Dimethylglyoxims quantitativ zu fällen, verfährt man nach der schon in der Einleitung kurz angegebenen Tschugaeff-Brunckschen Methode genauer folgendermaßen: Die neutrale oder ganz schwach saure Nickelsalzlösung, die auf 0,05 bis höchstens 0,1 g Metall 100 bis 200 ccm betragen soll, versetzt man bei Siedehitze (in der Kälte wird das Nickeloxim in so voluminöser Form gefällt, daß die Filtration erschwert wird), mit der fünffachen Menge Dimethylglyoxim, die man als 1 % alko-

holische Lösung verwendet, und fügt hierauf Ammoniak hinzu, bis der Geruch desselben eben vorwaltet. Man setzt das Ammoniak stets nach Zusatz des Fällungsreagenzes zu, weil sonst der Niederschlag zu voluminös ausfällt und daher weniger gut filtrierbar wird. Das Volumen der alkoholischen Lösung darf nicht mehr als die Hälfte der zu fällenden wässerigen Lösung betragen, weil sonst merkliche Mengen des Niederschlags gelöst würden. Man läßt den roten, kristallinischen Niederschlag sich einige Minuten auf dem Wasserbade absetzen, filtriert durch einen Goochtiegel, wäscht mit heißem Wasser, saugt die Flüssigkeit möglichst ab und trocknet bei 110—120° bis zur Gewichtskonstanz, welche in zirka ¾ Stunden erreicht ist; dann wägt man. Das Ni-Dimethylglyoxim enthält 20,31 % Ni. Nach dieser Methode wurden in verhältnismäßig kurzer Zeit gute Analysenresultate erhalten.

Die Verbindung kann übrigens im Trockenschrank bis auf 180° erhitzt werden, ohne daß ein Gewichtsverlust eintritt. Nach Tschugaeffs Angaben[35] beginnt bei etwa 250°, namentlich im luftverdünnten Raume, eine Sublimation des Ni-Dimethylglyoxim. Dieses Salz ist fast vollständig unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und Pyridin. Alkohol hält in der Wärme einen Teil des Nickeloxim in Lösung; nach dem Erkalten scheidet sich dieses aber wieder ab. Chloroform löst ein wenig Ni-Salz mit gelber Farbe; Pyridin löst es in der Wärme mit rotgelber Farbe, hält auch nach dem Erkalten einen Teil in Lösung. Gegenüber den meisten Reagenzien erweist sich das Nickeloxim, übereinstimmend mit den Tschugaeffschen Angaben, als außerordentlich beständig. Kohlensaure Alkalien und Ammoniumkarbonat sind ohne Wirkung;

35. Zeitschr. f. anorg. Chem. 46, 145 (1905).

Schwefelwasserstoff wirkt ebenfalls nicht auf das Salz; Schwefelammonium löst beim Erhitzen geringe Mengen desselben auf mit gelber Farbe. Dagegen wurden Tschugaeffs Angaben, alkalische Laugen und Ammoniak seien ohne Wirkung auf das Nickeloxim, nicht durch das Experiment bestätigt. NaOH löst nämlich das Ni-Dimethylglyoxim mit gelber Farbe. NaOH, der Nickelsalzlösung vor Zugabe des Dimethylglyoxim zugesetzt, verhindert die Fällung mit demselben und gibt, je nach der Konzentration und Menge des Dimethylglyoxim, eine gelbe bis braunrote Lösung. NH_3 hält, der Ni-Dimethylglyoximlösung in großer Menge zugesetzt, einen Teil des Nickels mit blauer Farbe in Lösung; ein Ueberschuß von Dimethylglyoxim drängt freilich die Löslichkeit in NH_3 zurück; immerhin wird die Fällung bei Gegenwart von viel NH_3 nicht quantitativ. Dieser Umstand ist für die Analyse von Bedeutung.

Schwache Säuren, z. B. Essigsäure, wirken auf die Dioximverbindung kaum ein; stark dissoziierte Säuren dagegen (HCl, HNO_3, H_2SO_4....) zersetzen sie; die Reaktion ist jedoch umkehrbar im Sinne der Gleichung:

$$NiD\,DH_2 + 2HX \rightleftarrows 2DH_2 + NiX_2.$$

Die theoretisch berechnete Säuremenge reicht bei weitem nicht aus, um die gesamte vorhandene Dioximverbindung aufzuspalten. Cyankalium zersetzt das Dioxim rasch und vollständig.

Cu-Ni-Trennung mittels Dimethylglyoxims.

Dimethylglyoxim gibt mit Cu in schwach ammoniakalischer Lösung einen grünen Niederschlag von Cu-Dimethylglyoxim, löslich im Ueberschuß von NH_3. Ein solcher ist aber bei der Cu-Ni-Trennung zu vermeiden, da er, wie schon oben gezeigt wurde, die Vollständigkeit der Ni-Fällung hindert; dagegen kann er es nicht völlig verhindern, daß ein

Teil des Cu vom Ni mitgerissen wird, sodaß Analysen, auf diese Weise ausgeführt, immer zu hohe Resultate für Ni ergaben. Es mußte also ein anderes Lösungsmittel für Cu-Dimethylglyoxim ausfindig gemacht werden. Dieses fand sich in der Weinsäure bezw. ihren Alkalisalzen. Versetzt man eine Cu-Ni-Lösung mit genügend Seignettesalz, um das Cu in Lösung zu halten, und darauf mit einem geringen Ueberschuß einer 1 % alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim und NH_3, so schließt das ausfallende Ni-Salz immer noch etwas Cu-Salz ein. Man bringt deshalb den Niederschlag auf ein Filter, löst ihn auf demselben mit heißer verdünnter Salzsäure auf und fällt dann die Lösung, nach Zusatz von ein wenig Dimethylglyoxim und Seignettesalz, noch einmal mit Ammoniak. Diese doppelte Fällung ermöglicht eine quantitative Trennung von Cu und Ni mittels Dimethylglyoxims. Das Cu kann im Filtrat des Ni-Dimethylglyoxim als Cu_2S bestimmt werden.

Die bei der Cu-Ni-Trennung verwendete reine $CuSO_4$-Lösung ergab bei der elektrolytischen Einstellung in 10 ccm einen Cu-Gehalt von 0,0628 g. In der reinen $(NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$-Lösung wurde durch Dimethylglyoxim ein Ni-Gehalt von 0,0581 g in 10 ccm festgestellt. Die Cu-Ni-Trennungen ergaben folgende Resultate:

$(NH_4)_2SO_4.NiSO_4.6H_2O$	Ni_2 Dimethylglyoxim	Ni_2 gefunden	Ni_2 berechnet	$CuSO_4$	Cu_2S gefunden	Cu gefunden	berechnet	Dimethylglyoxim	Zusätze
ccm	g	g	g	ccm	g	g	g	g	
10	0,2838	0,0583	0,0581	10			0,0628	0,7	1 g Weinsäure
10	0,2848	0,0878	0,0581	10			0,0628	0,7	2 g Seignettesalz
10	0,2804	0,0582	0,0581	10			0,0628	0,7	2 g Seignettesalz
10	0,2831	0,0875	0,0581	10	0,2368	0,1883	0,1884	1	6 g Seignettesalz

Bei der Cu-Ni-Trennung kann die Dimethylglyoxim- mit der Dicyandiamidmethode zweckmäßig vereinigt werden, man fällt in einer Probe der zu analysierenden Lösung Cu + Ni mit Dicyandiamin, bestimmt in einer zweiten den Ni-Gehalt mittels Dimethylglyoxims und erhält den Cu-Wert durch Subtraktion. Bei dieser Analyse wurden die vorher angegebenen Cu- und Ni-Lösungen verwendet.

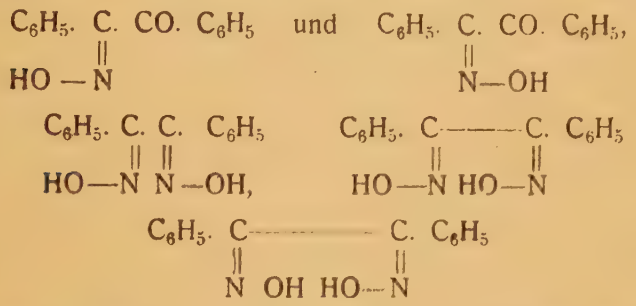
Angewendet: 10 ccm $CuSO_4$ + 10 ccm $(NH_4)_2SO_4.NiSO_4.6H_2O$.

Erhalten: 0,2804 g Ni-Dimethylglyoxim —
0,2363 g Ni-Dicyandiamidin = 0,0582 g Ni
0,3220 g Cu- + Ni-Dicyandiamidin
— 0,2363 g Ni-Dicyandiamidin
0,2857 g Cu-Dicyandiamidin = 0,0631 g Cu

Das α-Benzildioxim.

Die weitere Beschäftigung mit der Cu-Ni-Trennung

führte auch zum α-Benzildioxim, welches ja von Atack als quantitatives Fällungsmittel für Nickel bezeichnet worden ist. Das Benzil vermag zwei Monoxime und drei Dioxime zu bilden, die für die Geschichte der Chemie dadurch von Bedeutung wurden, daß sie die Stereochemie des Stickstoffatoms erkennen ließen. Die fünf Oxime sind durch die folgenden räumlichen Formeln zu erklären:



Für die Ni-Analyse ist aber nur das α-Benzildioxim von Bedeutung; denn nach Tschugaeffs Angaben bilden die β- und γ-Verbindung, wenn sie in reinem Zustande vorliegen, keine charakteristische und beständige Ni-Verbindung.

Da das α-Benzildioxim im Handel nicht zu haben ist, muß man es selbst darstellen. Atack verfährt dabei folgendermaßen[36]: 10 g Benzil, in 50 ccm Methylalkohol gelöst, werden mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von 8 g Hydroxylaminchlorhydrat 6 Stunden lang gekocht. Das ausgefällte Dioxim wird mit heißem Wasser und dann mit einer kleinen Menge Aethylalkohol ausgewaschen. Seiner geringen Löslichkeit wegen ist es nicht leicht, es aus Alkohol umzukristallisieren; es ist aber viel löslicher in Aceton, woraus es sich in Blättchen erhalten läßt. Nach dem Trocknen im Dampfofen schmilzt dieses Produkt scharf bei 237° C.

Wiederholte Versuche nach dieser Methode ergaben mei-

36. Chem. Ztg. 37, 773 (1913).

stens ölige, unreine Produkte, welche sich zwar durch Umkristallisieren aus Aceton reinigen ließen, dann aber immer nur sehr geringe Ausbeuten ergaben. Es war daher zweckmäßiger, nach der älteren, freilich umständlicheren Methode von Goldschmidt und V. Meyer[37] zu arbeiten, die aber bessere Resultate ergab. Diese Methode geht vom Benzilmonoxim aus, das aber aus Benzil erst auf folgende Weise hergestellt werden mußte: Man fügt zu 10 Teilen Benzil, gelöst in 300 Teilen Alkohol, eine Lösung in wenig Wasser von 3 Teilen salzsaurem Hydroxylamin und 4 Teilen Aetznatron und läßt einige Stunden stehen, bis eine herausgenommene Probe, mit Wasser versetzt, kein Oel mehr abscheidet. Dann gießt man in viel Wasser, filtriert und läßt das angesäuerte Filtrat in der Kälte stehen. Das auf diese Weise erhaltene Benzilmonoxim wird nun in wenig Methylalkohol gelöst, mit gepulvertem salzsaurem Hydroxylamin und einem Tropfen HCl versetzt und die Lösung am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Ungefähr alle zwei Stunden filtriert man das gefällte α-Benzildioxim ab und erhitzt das Filtrat von neuem mit etwas salzsaurem Hydroxylamin. Nach wiederholtem Filtrieren und Erhitzen mit $NH_3O.HCl$ erhält man eine Ausbeute von 48 %. Das erhaltene Produkt ist nach kurzem Auswaschen mit verdünntem Alkohol rein und bildet glänzende weiße Blättchen.

Es wurde nun versucht, die Atacksche Methode der Goldschmidt-V. Meyerschen analog umzuändern, indem man auch vom Benzil ausging, dasselbe in wenig Methylalkohol löste, mit einem Ueberschuß von gepulvertem NH_3OHCl und einem Tropfen HCl versetzte und die Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzte. Nach Verlauf von 2—3 Stunden wurde der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat von neuem mit $NH_3O.HCl$ erhitzt. Das Produkt war nach kurzem Auswaschen mit verdünntem Alkohol rein,

37. Ber. 16, 1616 (1883).

zeigte den Schmelzpunkt von 237° und gab mit Ni-Salzen die charakteristische gelbrote Fällung. Nach dieser Methode erhält man Ausbeuten von 65—74 %. Was die ursprüngliche Atacksche Darstellungsmethode so ungünstig beeinflußt, ist augenscheinlich das Wasser, welches durch das Auflösen des salzsauren Hydroxylamins hinzukommt.

Bei der quantitativen Fällung des Nickels mit α-Benzildioxim fügt man 150 ccm heiß gesättigter alkoholischer Lösung auf jedes 0,01 g Ni hinzu, (mehr als 0,025 g Ni sollen nicht vorhanden sein), macht schwach ammoniakalisch, erhitzt einige Minuten auf dem Wasserbade, filtriert durch einen Goochtiegel, wäscht mit heißem Alkohol aus und trocknet bei 110—120° C. Die Temperatur des Trockenschrankes kann bis auf 180° gesteigert werden, ohne daß der Niederschlag an Gewicht verlöre. Will man am Lösungsmittel sparen, so löst man die entsprechende Menge des α-Benzildioxim (0,08—0,1 g auf 0,01 g Ni) in Aceton, in welchem es leichter löslich ist als in Alkohol. Das geeignetste Lösungsmittel für das Reagenz ist Pyridinalkohol; da in diesem aber auch das Ni-Benzildioxim oder, wie Tschugaeff es nennt, das Ni-Diphenylglyoximin löslich ist, so kann es für die quantitative Analyse nicht verwendet werden. Das Ni-Benzildioxim enthält 10,93 % Ni. Die Analyse reiner Ni-Salze mit α-Benzildioxim ergab folgende Resultate.

$(NH_4)_2SO_4.NiSO_4.6H_2O$	Ni-Benzildioxim	Ni gefunden	Ni berechnet	α-Benzildioxim
ccm	g	g	g	
2	0,1030	0,0118	0,0116	150 ccm heiß gesättigte alkoh. Lösung
2	0,1043	0,0114	0,0116	150 ccm heiß gesättigte alkoh. Lösung
2	0,1072	0,0117	0,0116	0,1 g Reagenz in 50 ccm Aceton gelöst.

Um die verschiedenen Bestimmungsmethoden für Nickel miteinander zu vergleichen, wurde eine Ni-Am.-Sulfat-Lösung nacheinander mit Dicyandiamidin, Dimethylglyoxim und α-Benzildioxim quantitativ bestimmt.

20 ccm Ni-Am.-Sulfat-Lösung ergaben,
mit Dicyandiamidin gefällt . . 0,1162 g Ni,
10 ccm Ni-Am.-Sulfat-Lösung ergaben,
mit Dimethylglylgloxim gefällt . . 0,0575 g Ni,
2 ccm Ni-Am.-Sulfat-Lösung ergaben,
mit α-Benzildioxim gefällt . . 0,0116 g Ni,

das entspricht in 10 ccm einem Ni-Gehalt von 0,0581 g, 0,0575 g und 0,0580 g.

Cu-Ni-Trennung mit α-Benzildioxim.

Eine alkoholische Lösung von α-Benzildioxim gibt mit schwach ammoniakalischer $CuSO_4$-Lösung einen schwarzen kristallinischen Niederschlag, der wahrscheinlich das Cu-Salz des Dioxim darstellt. Dieses Cu-Salz muß bei der Cu-Ni-Trennung durch Weinsäure in Lösung gehalten werden, was auch bei kleinen Cu-Mengen gelingt. 2 ccm $(NH_4)_2SO_4$. $NiSO_4.6H_2O$-Lösung ergaben, bei Anwesenheit von 2 ccm $CuSO_4$-Lösung (Cu-Gehalt = 0,0126 g) und 0,5 g Seignettesalz, mit α-Benzildioxim gefällt, 0,1064 g Ni-Salz = 0,0116 g Ni, welcher Wert genau mit dem berechneten übereinstimmt. Bei Gegenwart größerer Cu-Mengen ist eine Cu-Ni-Trennung nach dieser Methode aber nicht durchführbar, auch nicht in schwach essigsaurer Lösung. Die Resultate für Nickel werden dann immer zu hoch, da Kupfer mit ausfällt.

Trennung des Nickels mittels α-Benzildioxims von den andern Metallen.

Atack trennt mit α-Benzildioxim Ni von Co, Fe, Mn, Zn, Mg und Cr. Einige dieser Trennungen wurden zur

Kontrolle ausgeführt. Zn und Mg werden durch NH_4Cl in Lösung gehalten, Mn durch schwache Essigsäure oder besser noch als komplexes Manganalkalicitrat durch Citronensäure und Hydrazinsulfat, welch letzteres die Oxydation verhüten soll. Die Analysenresultate waren folgende:

$(NH_4)_2SO_4.NiSO_4.6H_2O$	Ni-Benzildioxim	Ni gefunden	Ni berechnet	α-Benzildioxim		
ccm	g	g	g	g		
2	0,1070	0,0117	0,0116	0,08	0,3 g $MgSO_4$;	2 g NH_4Cl
2	0,1086	0,0118	0,0116	0,15	0,3 g $ZnSO_4$;	2 g NH_4Cl
2	0,1048	0,0115	0,0116	0,15	0,3 g Mn-Am-Sulfat;	2 g Citronensäure, 0,5 g Hydrazinsulfat.

Der Ni-Nachweis mit α-Benzildioxim geht schnell und glatt von statten, ist also durchaus zu empfehlen. Da das Reagenz schon bei der Herstellung im Laboratorium sich nicht teurer stellt als das immer noch ziemlich kostspielige Dimethylglyoxim, im Fabrikbetriebe aber sicher viel billiger herzustellen ist, so dürfte es diesem wohl den Rang streitig machen. Der Umstand, daß diese Art der Ni-Fällung bis jetzt so wenig bekannt ist, ist wohl darauf zurückzuführen, daß Atacks Veröffentlichung in das Jahr 1914, die Zeit kurz vor Ausbruch des Krieges fällt. Ein Nachteil dieser Methode ist allerdings, daß sie nur auf kleine Ni-Mengen anzuwenden ist.

Die Konstitution der besprochenen Cu- und Ni-Salze.

Cu- und Ni-Dicyandiamidin sind wie Ni-Dimethylglyoxim und Ni-Benzildioxim innere Metallkomplexsalze, wie

sie besonders von A. Werner, Zürich näher untersucht worden sind. Unter dieser Bezeichnung versteht man Salze, deren Metall gleichzeitig durch Haupt- und Nebenvalenzen mit einer Molekülkomponente verbunden ist. Diese eigenartige Konstitution der inneren Komplexsalze bedingt ihr anomales Verhalten in bezug auf elektrolytische Dissociation und analytische Reaktionen. Wenn die Nebenvalenzbindung stabil ist, so verhindert sie die Bildung von Metallionen in Lösungen; besonders bei komplexen Cu-Salzen ist die Kupferionenkonzentration eine außerordentlich kleine. (Bei der Besprechung des Cu-Dicyandiamidin wurde erwähnt, daß das Dicyandiamidin vor der Elektrolyse durch Glühen zerstört werden muß.) Das anomale analytische Verhalten äußert sich darin, daß die Metalle aus den Lösungen der Komplexsalze durch die gewöhnlichen analytischen Fällungsmittel nur unvollständig oder überhaupt nicht gefällt werden. Für die Cu-Salze gilt dies z. B. in bezug auf die Ausfällung mit Alkalilaugen. Viele innere Komplexsalze zeigen auch andere Farben als die gewöhnlichen Metallsalze. Diese Erscheinung wird dadurch erklärt, daß die Natur der durch Nebenvalenzen geketteten Komponenten die Farbe der Verbindung in hohem Maße beeinflußt. Während die gewöhnlichen Kupfersalze eine rein blaue Farbe haben, zeigen die inneren Kupferkomplexsalze der α-Amidofettsäuren eine den Kupferammoniakverbindungen entsprechende blau-violette Farbe; das Cu-Dicyandiamidin ist rosenrot; die Cu-Salze der Oxyamidine sind braun bis braunrot. Im Gegensatz zu der grünen Farbe der gewöhnlichen Ni-Salze sind die Nickelkomplexsalze häufig gelb; das Ni-Benzildioxim ist gelbrot, das Dimethylglyoximinnickel sogar hochrot. Da die inneren Komplexsalze sich durch Schwerlöslichkeit auszeichnen, so haben sie für die analytische Chemie eine große Bedeutung gewonnen. Der Ueberblick über die bisher gebräuchlichen Fällungsmethoden für anorganische Stoffe zu Beginn dieser

Arbeit gibt eine kurze Uebersicht über diese Verhältnisse. Werner prophezeit[38], jedenfalls auch nicht mit Unrecht, den inneren Metallkomplexsalzen in seinem Buche „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.“ eine große Zukunft für die analytische Chemie.

Zusammenfassung der Hauptresultate.

I. Kupfer läßt sich mit Dicyandiamidinsulfat quantitativ abscheiden und bestimmen.

II. Kupfer läßt sich durch Dicyandiamidinsulfat quantitativ von Zn, Al, Cr, As, Sb und Pb trennen.

III. Durch Vereinigung der Dicyandiamidin- und Dimethylglyoximmethode ist eine neue Bestimmungsmethode für Cu + Ni und die Trennung beider Metalle ermöglicht.

IV. α-Benzildioxim ist durch eine geringe Modifizierung der früheren Methode bequem darzustellen und eignet sich zur quantitativen Ni-Bestimmung auch bei Gegenwart von Cu (in geringen Mengen), Zn, Mg und Mn.

38. Werner „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie“. III. Aufl. 1913 S. 243-245.

Die vorliegende Arbeit wurde im Technologischen Institut der Universität angefertigt. Dem Leiter dieses Instituts, Herrn Geheimrat Prof. Dr. H. Wichelhaus danke ich für das mir stets bewiesene wohlwollende Interesse. Herrn Privatdozenten Prof. Dr. H. Grossmann sage ich meinen herzlichsten Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und die mir während der Ausführung derselben gegebenen freundlichen Ratschläge.

Lebenslauf

Am 4. September 1890 wurde ich, Julie Mannheim, mosaischer Konfession, Tochter des Kaufmanns Moses Mannheim, zu Schivelbein in Pommern geboren. Ich besuchte anfangs die dortige Bürgerschule, dann, nach Uebersiedelung meiner Eltern nach Tilsit, die dortige höhere Mädchenschule und das Lehrerinnenseminar, welches ich Ostern 1909 nach bestandenem Examen für höhere Mädchenschulen verließ. Privatim vorbereitet, wurde ich Ostern 1911 am Städtischen Realgymnasium zu Königsberg i. Pr. geprüft und erhielt das Zeugnis der Reife. Ich studierte ein Semester in Breslau, von Michaelis 1911 ab in Berlin, und zwar hauptsächlich Chemie und Physik. März 1914 bestand ich das anorganische, August 1914 das organische Verbandsexamen am I. Chemischen Institut der Universität. Von Michaelis 1915—1916 war ich im Technologischen Institut der Universität mit meiner Doktorarbeit beschäftigt.

Ich besuchte die Vorlesungen und Uebungen folgender Dozenten: Blasius, Brandl, Eberstadt, E. Fischer, Gabriel, Grossmann, Grunmach, Lasson, Morf, Nernst, Riehl, Rubens, Salkowski, E. Schmidt, Wehnelt, Wichelhaus, Wölfflin.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 14. Dezember 1916.